

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年2月7日 (07.02.2002)

PCT

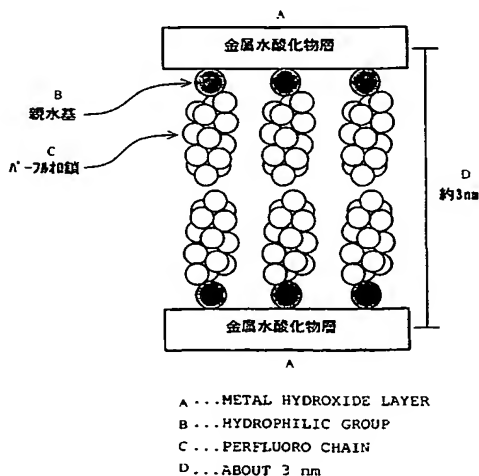
(10) 国際公開番号
WO 02/10105 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 51/47, 53/21, 303/44, 309/06, C02F 1/58 特願2001-206241 2001年7月6日 (06.07.2001) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06452 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ジェムコ (JEMCO INC.) [JP/JP]; 〒010-8585 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 Akita (JP).
- (22) 国際出願日: 2001年7月26日 (26.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 布田 潔 (FUDA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒010-0967 秋田県秋田市高陽幸町6番4号 Akita (JP). 松永利昭 (MATSUNAGA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒010-0825 秋田県秋田市柳田字境田19番地 13 Akita (JP). 神谷武志 (KAMIYA, Takeshi) [JP/JP]. 大森浩太 (OMORI, Kota) [JP/JP]; 〒010-8585 秋田県秋
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-227191 2000年7月27日 (27.07.2000) JP

/続葉有/

(54) Title: METHOD OF TREATING FLUORINE COMPOUND AND TREATED SUBSTANCE

(54) 発明の名称: フッ素系化合物の処理方法および処理物質



(57) Abstract: A salt of a divalent metal and a salt of a trivalent metal are added to a solution containing a fluorine compound to precipitate a lamellar composite hydroxide containing the fluorine compound between lamellae to thereby fix a large proportion of the fluorine compound. According to need, the lamellar composite hydroxide precipitated is recovered, and the fluorine compound or a salt thereof each present between the lamellae can be isolated. Consequently, the burden to be imposed by the fluorine compound on the environment or an ecological system can be lessened.

(57) 要約:

フッ素系化合物を含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を沈澱させることによってフッ素系化合物を高い割合で固定する。また必要に応じて、沈澱した層状複水酸化物を回収し、層間のフッ素系化合物またはその塩を分離することができる。従って、フッ素系化合物による環境や生態系に対する負担を低減することができる。

WO 02/10105 A1



田市茨島3丁目1番6号 株式会社 ジェムコ 研究開発
センター内 Akita (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 弁理士 千葉博史(CHIBA, Hiroshi); 〒103-
0024 東京都中央区日本橋小舟町15番17号 日本橋協
栄ビル7階千葉国際特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, RU, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フッ素系化合物の処理方法および処理物質

5 〔技術分野〕

本発明は、ペルフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンを含む溶液について、その環境および生態系に対する負担を低減すると共に、好ましくは上記アニオンを回収して有効活用する処理方法に関するものであり、具体的にはペルフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンを含む溶
10 液について、層状複水酸化物を形成してこのアニオンを固定し、好ましくは、さらにアニオンを回収して再生する技術に関する。

〔背景技術〕

パーフルオロカーボン鎖を主成分とするアニオン性界面活性剤はP T F E
15 （ポリテトラフルオロエチレン）の乳化重合工程や電子部品産業の製造工程など多くの分野で生産工程の必須材料として用いられており、また各種塗料、コーティング剤、消火剤等の材料として多用されているが、生産工程では数重量%から0.01重量%の希薄水溶液で使用される場合が多く、工業的な規模での効率的な固定および回収を困難にしている。また、希薄溶液である
20 ためにこの固定や回収の問題は従来殆ど意識されてこなかった。しかも、このアニオン性界面活性剤等のフッ素系化合物は廃水処理として汎用されている活性汚泥処理では処理が難しい化合物である。ところが、近年、環境や生態系に対して化学物質の調和が強く求められており、このフッ素化合物についても、その固定回収および再生によるシステムのクローズド化に関する技
25 術の必要性が強く認識され始めている。

このアニオン性界面活性剤の固定や回収に関して、層状複水酸化物をアニ

オンの捕捉剤ないしは除去剤として用いる技術がリン酸イオンや有機イオンについて検討され、実用化されているが、パーフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンについては、従来このような検討はなされていない。なお、従来技術として、フルオロアルカン酸のアンモニウム塩をジクロロメタンまたはトリクロロメタンの有機溶媒を用いて抽出し回収する方法が知られているが（特開昭 61-215346 号）、この方法は塩素系有機溶剤を使用するために環境に対する負担を軽減する観点からは十分ではない。

5 なお、発明者等はパーフルオロオクタン酸アンモニウムの高濃度水溶液（重量比約 8.6%）について、アニオンを層間に持つ層状複水酸化物
10 ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2$) を材料合成の目的で先に報告したが（日本化学会第 76 春季年会）、この報告は 0.01 重量%濃度程度の希薄水溶液を含む広い濃度範囲の水溶液について、本発明のようなアニオンの固定回収を目的としたものではなく、このようなフッ素系化合物の固定に関する方法は未だ報告されていない。

15

〔発明の開示〕

本発明は、このようなパーフルオロカーボン鎖を有する有機フッ素化合物について、これを安定かつ容易に固定する処理方法およびその吸着固定物質を提供するものであり、これにより環境および生態系に対する負荷を低減し、
20 資源として有効に活用することができるようにしたものである。具体的には、本発明の処理方法は、パーフルオロカーボン鎖を主成分とするアニオン（カルボン酸イオン、スルホン酸イオン等）について、その 0.01 重量%濃度の希薄水溶液を含む広い濃度範囲の水溶液中の上記アニオンを高効率で固定し、回収する処理技術を提供するものである。

25 すなわち、本発明によれば以下の構成からなる処理方法が提供される。

（1） フルオロカーボン鎖を有する有機化合物（フッ素系化合物と云う）を

含む溶液に、二価の金属塩および三価の金属塩を添加し、フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を形成させることによりフッ素系化合物を吸着固定することを特徴とする処理方法。

(2) フッ素系化合物を含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を沈澱させ、これを固液分離し、さらに分離した固形分を酸に溶解し、フッ素系化合物またはその塩を分離することを特徴とする処理方法。

(3) フッ素系化合物を含む溶液のpHを4以上に整えてフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を沈澱させる上記(1)または(2)の処理方法。

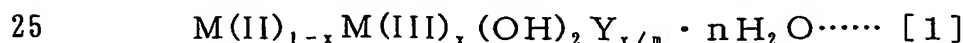
(4) フッ素系化合物を含む溶液にアルカリを添加して溶液のpHを4～12に調整すると共に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を沈澱させる上記(1)または(2)の処理方法。

(5) 二価金属塩がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の塩であり、三価金属塩がアルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウムの塩である上記(1)～(4)の何れかに記載する処理方法。

(6) 二価金属塩および三価金属塩が塩化物である上記(1)～(5)の何れかに記載する処理方法。

(7) フッ素系化合物が、炭素数5以上のフルオロカーボン鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸である上記(1)～(6)の何れかに記載する処理方法。

(8) フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物が次式[1]で表される上記(1)～(7)の何れかに記載する処理方法。



(式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオ

ン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数)

(9) 上記(1)～(7)の何れかに記載する処理方法によって沈澱させた層状複水酸化物を固液分離して回収し、これを鉱酸に溶解し、分離したフッ素系化合物またはその塩を回収するか、または加熱した後に静置して分離したオイル層を分取することにより、フッ素系化合物またその塩を回収する処理方法。

(10) 上記(1)～(7)の何れかに記載する処理方法によって沈澱させた層状複水酸化物を固液分離して回収し、これを炭酸ナトリウム水溶液に接触させた後に固液分離し、回収した固形分を有機溶媒に分散させ、不溶解物を濾別してフッ素系化合物またはその塩を回収する処理方法。

また、本発明は、(11)フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物を含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加して形成した、層間にフッ素系化合物を含む上記式[1]で表されることを特徴とする層状複水酸化物に関する。

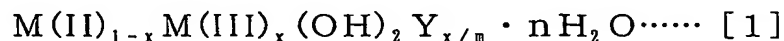
本発明の上記処理方法によれば、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などのフッ素系化合物を含む溶液に二価金属塩および三価金属塩を添加して、このフッ化系化合物を層間に含む層状複水酸化物を形成することより、フッ素系化合物を安定に固定することができる。この処理方法はパーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤アニオン水溶液の濃度が数重量%以下、例えば0.01重量%程度の極めて低い濃度の場合でも、好ましくは、このフッ素系化合物を90%以上の極めて高い割合で固定することができる。しかも、添加する金属塩は環境に対して安全なものを使用することができ、回収される層間複水酸化物は固体であり、これを乾燥して輸送や保管においても有利に処理することができる。

以下、本発明を具体的に説明する。

(イ) 層状複水酸化物の形成

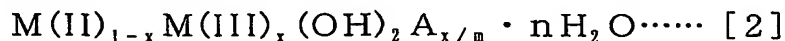
本発明は、フルオロカーボン鎖を有するカルボン酸イオン、スルホン酸イオンなどの有機フッ素化合物（フッ素系化合物）のアニオンを含む水溶液に、
 5 二価金属イオンおよび三価金属イオンを添加し、層間に上記アニオンを含むLDHを形成することによって、上記アニオンをLDHの層間に固定させる方法であり、このフッ素系化合物を溶液から分離することができる処理方法である。本発明の処理方法は、例えば、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物としてフッ素系界面活性剤などを含む溶液などに対して効果的に適用
 10 することができる。

本発明において、フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物とは、例えば次式[1]に示す化合物である。なお、含水分を含むもの、含まないものの何れでも良い。



15 (式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数。)

フッ素系化合物を層間に含む式[1]の層状複水酸化物は、例えば、次式[2]の化合物において、式中、Aのアニオンを、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物Yに置き換えた形のものである。
 20



(式中、Aは価数mのアニオン、M(II)、M(III)、X、nは式[1]に同じ)

二価金属イオンは、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、
 25 銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の各イオン等であり、三価金属イオンは、例えば、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト

(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウム各イオン等である。これらのイオン源としては、塩化物、硫酸塩、あるいは硝酸塩などを用いることができる。このうち、塩化物は入手し易く、反応効果も良いので好ましい。これらの金属塩は各々二種類以上のイオンを含む混合系でもよい。価数 m のアニオンとしては、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

上記式[1]で表される層状複水酸化物は、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の水溶液のpHを4以上に調整し、好ましくはpH5～8に調整し、このpHの調整と共に上記二価金属塩および三価金属塩を添加して形成させる。なお、金属塩の添加はpHの調整の後、またはpH調整と共に添加するのが好ましい。具体的には、例えば、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の水溶液に、上記二価金属塩と三価金属塩を混合した水溶液を、式[1]のモル比になるように徐々に滴下し、これと同時にアルカリを徐々に滴下して、溶液のpHを4以上、好ましくはpH5～8に調整して上記層状複水酸化物を沈澱させる。アルカリとしては通常の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。なお、二価金属イオンがカルシウムやマグネシウムの場合には溶液のpHは5～12の範囲でも良い。二価金属塩および三価金属塩の添加量は上記式[1]においてこれらのモル比 X が0.1～0.5になる量であれば良い。析出物が室温で自然沈降するには通常3時間程度の反応時間を要する。好ましくは溶液を攪拌する。沈降生成物は濾過して回収することができる。

上記層状複水酸化物において、式中の X が0.33前後のものは収容量(吸着容量)が大きいだけでなく、吸着したアニオンとの間で安定な化合物を作るので、吸着したアニオンの固定回収には最も好ましい。また、層状複水酸化物を形成する亜鉛やマグネシウムの二価金属イオン、アルミニウムや鉄の三価金属イオンは何れも環境に対して安全無害である。また、この層状

複水酸化物の生成工程で用いられる塩素イオンやNaイオンも環境にとって安全無害である。また、水溶液のpHを中性付近に制御することによって排水による環境の影響も実質的に排除することができる。

5 なお、以上のようにフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物の沈澱を形成させる際に、溶液のpH調整および金属塩の添加に先立ち、フッ素系化合物および含フッ素ポリマーを含む溶液に予め不活性ガスをバブリングし、溶液中に含まれる炭酸成分を追い出すのが良い。溶液中に炭酸成分が残留していると、金属塩やアルカリが炭酸によって消費されるので好ましくない。

10 層状複水酸化物を形成する上記方法によれば、フルオロカーボン鎖を有する目的のフッ素系化合物アニオンを60%以上、好ましくは90%以上の高効率で固定することができる。生成した層状複水酸化物の沈澱は一般的な固液分離手段によって分離することができる。具体的な分離装置ないし分離方法としては、例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離、シックナー、フィルタープレス、プレコート、ボディフィールドなどを用いることができる。

15 なお、これらに限定されない。

(ロ) フッ素系化合物の回収

20 回収した層状複水酸化物（式[1]で表される層状複水酸化物）からフッ素系化合物を分離するには、この層状複水酸化物の沈澱をpH1以下の鉱酸に溶解し、このときフッ素系化合物は強酸には溶解せずに残るので、これを固液分離して回収するか、またはこの溶液の液温がフッ素化合物ないしその塩の熔融温度以上であればこのフッ素化合物が液化するので、これを静置して分離したオイル層を分取することによってフッ素系化合物またはその塩を回収することができる。

25 具体的には、例えば、層状複水酸化物沈澱を固液分離して回収し、これをpH1以下の硫酸などに溶解する。このとき層状複水酸化物に含まれる二価金属成分および三価金属成分は溶解する。また、液温がフッ素系化合物ない

しその塩の溶融温度より高いときにはフッ素系化合物ないしその塩が液化するので、この溶液を上記溶融温度以上に保って静置し、二価金属イオンおよび三価金属イオンを含む水層とフッ素系化合物ないしその塩を含むオイル層とに分離させ、このオイル層を分取する。分取したオイル層を蒸留等によって精製すればカルボン酸などのフッ素系化合物を高純度かつ高収率で回収することができる。

なお、層状複水酸化物沈澱を pH 1 以下の硫酸などに混合すると、希釈熱によって溶液の温度が上昇するので、これにより液温がフッ素系化合物ないしその塩の溶融温度以上になる場合には、この液温を保って静置すれば良い。

また、液温が低いときには上記溶融温度以上になるように加熱して静置する。このような液-液分離によれば、固液分離よりも有利にフッ素系を分離することができる。

この他に、沈澱物を強酸に溶解した溶液を上記溶融温度以下の液温で固液分離し、フッ素系化合物を固形分として分離しても良い。

以上のような沈澱物を強酸に溶解させる方法の他に、イオン交換を利用した回収方法も可能である。すなわち、固液分離した層状複水酸化物等を含む沈澱物を炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムの水溶液に分散させると、層状複水酸化物に固定されている二価金属イオンおよび三価金属イオンが炭酸イオンによってイオン交換され、液中に溶出する。これを固液分離し、回収した固形分をアルコールに溶解し、不溶解分を濾別することによってフッ素系化合物またはその塩を回収することができる。

(ハ) 応用

層間にフッ素系化合物を有する層状複水酸化物を形成することによってフッ素系化合物を吸着固定する本発明の方法に関連し、予め形成された上記 [2] 式で示されるイオン交換性に富む層状複水酸化物を利用し、これにフッ素系化合物を吸着固定させる方法(イオン交換法)、上記吸着固定方法によ

て生じた固体(吸着固定物)を焼成して吸着能を再生させ、これを再利用する方法(再水和法)など、本発明の方法を種々の方法に発展させることができる。

5 以上のように、本発明の処理方法は固定化合物としてLDH層間化合物を形成することを特徴とするが、この構造は正に帯電した金属水酸化物層とその層間に電荷を補償するアニオン層が積層したものである。この層状複水酸化物の模式的な構造を図3に示す。このような構造的特質がアニオン間交換やアニオン捕捉剤としての機能を有することは従来から知られているが、本発明はこの構造を利用し、疎水性が顕著なパーフルオロカーボン鎖の自己凝集的相互作用(疎水結合)による固層形成に好ましい場をミクロなレベルで
10 提供することにより、このパーフルオロカーボン鎖の自己凝集的相互作用と層状複水酸化物の層間の静電的相互作用との相乗的効果を利用して目的のアニオンを層間に安定に固定するものであり、このような本発明の着想は従来知られていない。

15 [図面の簡単な説明]

図1は本発明の実施例1において、滴下終了時の沈澱物(a)と一昼夜静置後の沈澱物(b)のIRスペクトル比を示すグラフである。図2は実施例1において、滴下終了時の沈澱物(a)と一昼夜静置後の沈澱物(b)のXRDパターンを示すグラフである。図3は本発明の層状複水酸化物(回収沈澱物)を示す模式構造図である。
20

本発明の処理方法を以下の実施例によって具体的に説明する。

[実施例1]

ガラス製ビーカーに、パーフルオロオクタン酸アンモニウム($C_7F_{15}COONH_4$) 0.1重量%水溶液(吸着目的のアニオン 2.32mmol 含有) 1000ml を入れ、
25 これに塩化亜鉛と塩化アルミニウムの混合水溶液(Zn^{2+} イオン 4.64mmol、 Al^{3+} イ

ン 2.32mmol 含有)約 3.5 ml を徐々に滴下しながら、さらに 2 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、溶液の pH を 7 に調整した。この操作を 3 時間かけて行った。混合水溶液を滴下直後から水溶液が白濁し始め時間の経過と共に白色の沈澱が生じ、3 時間後に白濁が収まり沈澱の生成が終了した。沈
5 澱物を濾別回収し、70℃に乾燥して恒量したところ 1.50 g であった。

この粉末 1 mg をとり、KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定した結果、図 1 に示すスペクトルを得た。図 1 の (a) は反応直後のスペクトルであり、(b) は一昼夜静置後のスペクトルである。このスペクトルにはパーフルオロカーボン鎖に特有の強い吸収と、LDH 層に特有の水酸基の吸収が見られ、
10 層状複水酸化物 $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2]$ であることを確認した。この化学式と重量から算出すると固層に存在するアニオン量は 2.23 mmol であり、これは最初に水溶液に溶解したアニオンの 96.1 重量%に相当する。

また、滴下終了後に採取した粉末をガラス板上に展開して作成したフィルムの XRD (図 2 a) を見ると、約 3.0 nm の底面間隔に帰属する回折が現れており、これに付随した高次の反射も見られる。吸着したアニオンの長さ
15 (1.25 nm) と LDH の厚さ (0.48 nm) を考慮すると、これは層間に 2 分子層を包蔵した層間化合物を形成しているものと推測される。

さらに、反応後これを一昼夜静置して分離した、乾燥粉末の XRD (図 2 b) では底面間隔が約 2.50 nm に縮小し、さらに 0.263 nm および 0.1
20 52 nm の位置に LDH 層内の六方格子に起因する $[100]$ 面および $[110]$ 面の反射が観測された。これらの反射は格子定数 a が 0.304 nm であることを示し、この構造中で亜鉛とアルミニウムのイオンが混合した水酸化物層が形成され成長していることを示している。また、この試料 (b) では前述の試料 (a) に比べて底面間隔が減少しており、さらにこの長さの 2 倍の周期に
25 相当する超格子線が現れていることから、層間での陰イオン配列の規則化が進行し、より緻密な構造に変化していることが推測される。なお、これら両

試料の I R スペクトル(図 1 a, b)を比較すると、 430 cm^{-1} 付近における金属水酸化物層の格子振動の吸収バンドが、結晶の規則性の向上に伴い先鋭化している以外には基本的な差異は見られず、従ってこの変化は構造内部での分子配列の規則化によるものであり、目的のアニオンの固相への取り込みは基本的に滴下終了時にほぼ終了していると考えられる。

一方、沈澱物を濾別した後の溶液(上澄液)についてメチレンブルーを用いて比色定量した。検量線は上記陰イオンのアンモニウム塩を重量ベースで 1 ~ 5 ppm 含む標水溶液 5 種を調製し、それぞれを分液ロートに 30 ml とり、さらに 10 ml のクロロフォルムと 10 ml のメチレンブルー溶液を加え、よく振った後に 10 分間静置し、その後、クロロホルム相を分離し、可視・紫外分光計を用いてそれぞれの吸光度を判定して検量線を作成した。測定波長は 635 nm に固定した。吸光度の値はこの濃度範囲で 0 ~ 1 の範囲にあり、検量線は良い直線性を示した。同様の操作を上澄液について行った。この際、吸光度が 0 ~ 1 の範囲に入るよう必要に応じ希釈した。その結果、上記陰イオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸アンモニウム)の濃度は 10 ppm であった。これは初期濃度(0.1 重量%)に対して上記アニオンの 96% が固定されたことを意味し、先の固体重量による結果と整合している。結果を表 1 の No. 1 に示した。

20 〔実施例 2〕

実施例 1 と同様の方法に基づき、濃度の異なる水溶液についてパーフルオロオクタン酸イオンの吸着固定を行った。目的のアニオンのアンモニウム塩を 1.0 重量%含む水溶液 100 ml (水溶液 A)、および 0.01 重量%含む水溶液 1 リットル(水溶液 B)をそれぞれ用意し、これらに実施例 1 と同様の塩化亜鉛と塩化アルミニウムの混合溶液を、水溶液 A には 35 ml、水溶液 B には 3.5 ml をおのおの 3 時間かけて徐々に滴下した。なお、このとき水溶液 A、B

のpHを2 mol/lの水酸化ナトリウムを用いてpH7に調整した。この滴下は室温(約30℃)にて行い、特別な温度制御は行わなかった。滴下終了後、一晩静置し、上澄液を濾別し、実施例1と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表1のNo. 2
5 に示した。

〔実施例3〕

パーフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液に、塩化亜鉛と塩化アルミニウムの混合水溶液を加えた、この溶液のpHを5に調整した以外は実施例1
10 と同様にして沈澱を生成させた。回収した沈澱の乾燥重量は1.50gであった。沈澱生成後、一晩静置し、上澄液を濾別し、実施例1と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表1のNo. 3に示した。

15 〔実施例4〕

塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液(Mg^{2+} イオン 4.64mmol、 Al^{3+} イオン 2.32mmol 含有)約35mlを用い、滴下後の溶液のpHを10に調整した以外は実施例1と同様にして沈澱を生成させ、濾別乾燥して1.10gの回収物を得た。この回収物について、XRDおよび赤外吸収スペクトルにより層状複水酸化物 $[Mg_2Al(OH)_6C_7F_{15}CO_2]$ であることを確認した。沈澱生成
20 後、一晩静置し、上澄液を濾別し、実施例1と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表1のNo. 4に示した。

25 〔実施例5〕

塩化カルシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液(Ca^{2+} イオン 4.64mmol、

Al³⁺イオン(2.32mmol 含有) 約35ml を用い、滴下後の溶液のpHを10に調整した以外は実施例1と同様にして沈澱を生成させ、濾別乾燥して0.85gの回収物を得た。この回収物について、XRDおよび赤外吸収スペクトルにより層状複水酸化物〔Ca₂Al(OH)₆C₇F₁₅CO₂〕であることを確認した。沈澱生成後、一晩静置し、上澄液を濾別し、実施例1と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表1のNo. 5に示した。

〔実施例6〕

10 パーフルオロオクチルスルホン酸アンモニウム(C₈F₁₇SO₃NH₄) 0.1重量%水溶液(吸着目的のアニオン 2.32mmol 含有)を用いた以外は実施例1と同様にして沈澱を生成させ、濾別乾燥して1.70gの回収物を得た。この回収物について、XRDおよび赤外吸収スペクトルにより層状複水酸化物〔Zn₂Al(OH)₆C₈F₁₇SO₃〕であることを確認した。沈澱生成後、一晩静置し、
15 上澄液を濾別し、実施例1と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表1のNo. 6に示した。

〔実施例7〕

20 パーフルオロオクチルスルホン酸リチウム(C₈F₁₇SO₃Li) 0.1重量%水溶液(吸着目的のアニオン 2.32mmol 含有)を用いた以外は実施例1と同様にして沈澱を生成させ、濾別乾燥して1.45gの回収物を得た。この回収物について、XRDおよび赤外吸収スペクトルにより層状複水酸化物〔Zn₂Al(OH)₆C₈F₁₇SO₃〕であることを確認した。沈澱生成後、一晩静置し、
25 上澄液を濾別し、実施例1と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表1のNo. 7に示した。

〔実施例 8〕

ガラス製ビーカ(容量 3L)に希硫酸(濃度 10wt%) 3 kg を入れ、実施例 1 で回収した沈澱物(層状複水酸化物) 3 0 0 g を加え、室温で 3 時間攪拌して溶解し、その後、7 0℃まで昇温し、静置して、Z n イオンと A l イオンを含む
5 水溶液層と、ペルフルオロオクタン酸からなるオイル層とに分離させた。このオイル層を分取し、蒸留してペルフルオロオクタン酸の主留分(塔頂温度 170~192℃) 1 7 2 g を得た。この純度は 9 9 % であり、Z n と A l の含有量は 1 ppm 以下であった。

10 〔実施例 9〕

ガラス製ビーカ(容量 500ml)に炭酸ナトリウム水溶液(濃度 10wt%) 4 0 0 g を入れ、実施例 1 で回収した沈澱物(層状複水酸化物) 2 0 g を加え、室温で 2 4 時間攪拌し、分散させた後、濾過、乾燥して結晶 2 2 . 2 g を得た。この結晶をメタノール 3 0 0 ml に加え、室温で 1 時間攪拌して分散させた。
15 不溶物を濾別し、濾液からメタノールを留去して、白色結晶 1 2 . 2 g を得た。I R スペクトルにより、不溶物は層状複水酸化物のアニオン部位が炭酸イオンに置き換わったものであることを確認した。同様に、濾液を濃縮して得た白色結晶はパーフルオロオクタン酸ナトリウムを主成分とすることを確認した。

20

〔実施例 1 0〕

パーフルオロデカン酸アンモニウム($C_9F_{19}COONH_4$) 0 . 0 5 重量%水溶液(吸着目的のアニオン 1.16mmol 含有)、塩化亜鉛と塩化アルミニウムの混合水溶液(Zn^{2+} イオン 2.32mmol、 Al^{3+} イオン 1.16mmol 含有)を用いた以外は実施例 1 と
25 同様にして沈澱を生成させ、濾別乾燥して 0 . 8 4 g の回収物を得た。この回収物について、X R D および赤外吸収スペクトルにより、パーフルオロデカ

ン酸アンモニウム ($C_9F_{19}COONH_4$) を含む化合物であることを確認した。沈澱生成後、一晚静置し、上澄液を濾別し、実施例 1 と同様にして、固形分の乾燥重量とアニオン濃度、およびアニオンの固定率を求めた。この結果を表 1 の No. 10 に示した。

表 1

No.	フッ素系化合物溶液			添加する金属塩		溶液 pH	沈殿物		
	種類	濃度、量	フッ素量	二価	三価		量	フッ素濃度	フッ素固定率
1	パ-フルオロオクタ酸アモニウム ($C_7F_{15}COONH_4$)	0.1%水溶液 1000ml	2.32mmol	Zn 4.64mmol	Al 2.32mmol	7	1.50 g	2.23mmol	96.1%
2	同上	1.0%水溶液 100ml 0.01%水溶液 1000ml	2.32mmol 0.232mmol	Zn:4.64mmol Zn:0.464mmol	Al:2.32mmol Al:0.232mmol	7	1.50 g 0.15 g	2.3mmol 0.21mmol	99.1% 91.0%
3	同上	0.1%水溶液 1000ml	2.32mmol	Zn 4.64mmol	Al 2.32mmol	5	1.50 g	2.27mmol	98%
4	同上	0.1%水溶液 1000ml	2.32mmol	Mg 4.64mmol	Al 2.32mmol	10	1.10 g	1.4mmol	80%
5	同上	0.1%水溶液 1000ml	2.32mmol	Ca 4.64mmol	Al 2.32mmol	10	0.85 g	2.3mmol	60%
6	パ-フルオロオクタ酸アモニウム ($C_8F_{17}SO_3NH_4$)	0.1%水溶液 1200ml	2.32mmol	Zn 4.64mmol	Al 2.32mmol	7	1.70 g	2.23mmol	99%
7	パ-フルオロオクタ酸アモニウム ($C_8F_{17}SO_3Li$)	0.1%水溶液 1174ml	2.32mmol	Zn 4.64mmol	Al 2.32mmol	7	1.65 g	2.21mmol	95%
10	パ-フルオロオクタ酸アモニウム ($C_9F_{19}COONH_4$)	0.005%水溶液 1000ml	1.16mmol	Zn 2.32mmol	Al 1.16mmol	7	0.84 g	1.09mmol	94%

〔産業上の利用可能性〕

本発明の方法によれば、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などのフッ素系化合物を層状複水酸化物の層間に吸着して安定に固定することができる。溶液中で層状複水酸化物の形成とフッ素系化合物の吸着は同時に進行し、この層状複水酸化物は二価金属塩および三価金属塩の添加によって容易に形成されるので、上記フッ素系化合物を簡単に吸着固定することができる。また、好適な実施態様においては、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤アニオン水溶液の濃度が数重量％以下、例えば0.01重量％程度の極めて低い濃度の場合でも、容易に90％以上の極めて高い割合でこのフッ素系化合物を固定することができる。しかも、添加する金属塩は環境に対して安全なものを用いることができる。また、層状複水酸化物は固体で回収することができるので、輸送、保管に有利である。さらに本発明の処理方法によれば、このような層状複水酸化物に固定されているフッ素系化合物を分離し、収率良く回収して再生利用することができる。従って、フッ素系化合物による環境や生態系に対する負担を低減することができ、また資源として再利用することができる。

請求の範囲

(1) フルオロカーボン鎖を有する有機化合物(フッ素系化合物と云う)を含む溶液に、二価の金属塩および三価の金属塩を添加し、フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を形成させることによりフッ素系化合物を吸着固定することを特徴とする処理方法。

(2) フッ素系化合物を含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を沈澱させ、これを固液分離し、さらに分離した固形分を酸に溶解し、フッ素系化合物またはその塩を分離することを特徴とする処理方法。

(3) フッ素系化合物を含む溶液のpHを4以上に整えてフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を沈澱させる請求項1または2の処理方法。

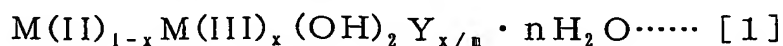
(4) フッ素系化合物を含む溶液にアルカリを添加して溶液のpHを4～12に調整すると共に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物を沈澱させる請求項1または2の処理方法。

(5) 二価金属塩がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の塩であり、三価金属塩がアルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウムの塩である請求項1～4の何れかに記載する処理方法。

(6) 二価金属塩および三価金属塩が塩化物である請求項1～5の何れかに記載する処理方法。

(7) フッ素系化合物が、炭素数5以上のフルオロカーボン鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸である請求項1～6の何れかに記載する処理方法。

(8) フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物が次式[1]で表される請求項1～7の何れかに記載する処理方法。



(式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数)

- 5 (9) 請求項1～7の何れかに記載する処理方法によって沈澱させた層状複水酸化物を固液分離して回収し、これを鉱酸に溶解し、分離したフッ素系化合物またはその塩を回収するか、または加熱した後に静置して分離したオイル層を分取することにより、フッ素系化合物またその塩を回収する処理方法。

- 10 (10) 請求項1～7の何れかに記載する処理方法によって沈澱させた層状複水酸化物を固液分離して回収し、これを炭酸ナトリウム水溶液に接触させた後に固液分離し、回収した固形分を有機溶媒に分散させ、不溶解物を濾別してフッ素系化合物またはその塩を回収する処理方法。

- 15 (11) フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物を含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加して形成した、層間にフッ素系化合物を含む上記式[1]で表されることを特徴とする層状複水酸化物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1

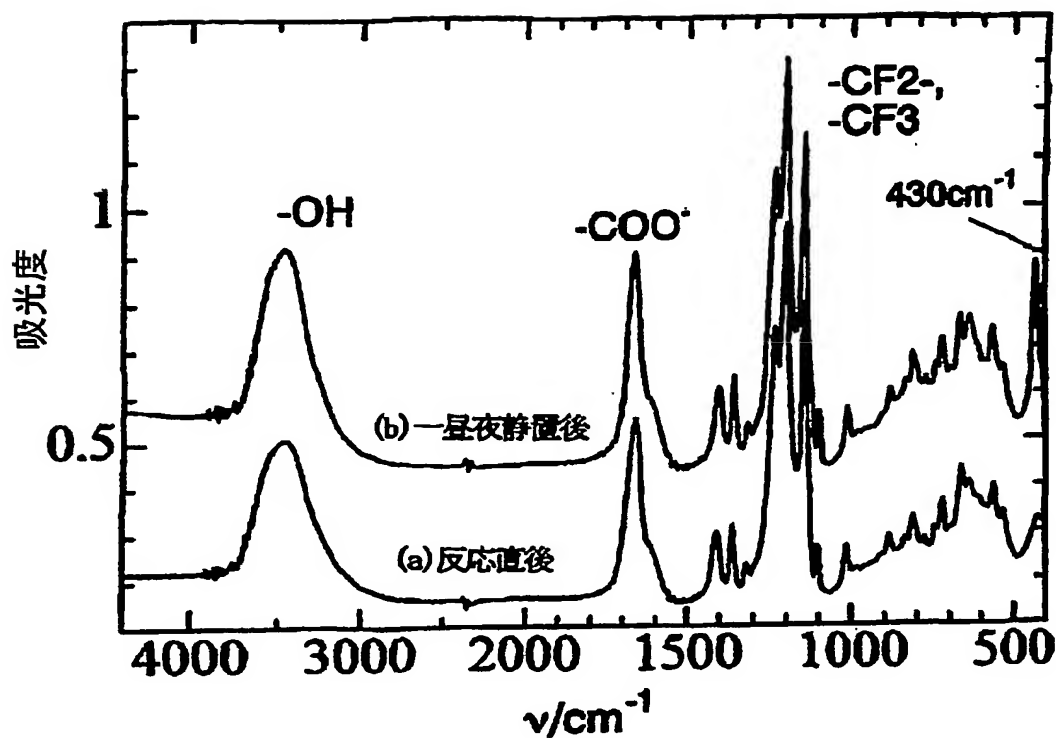
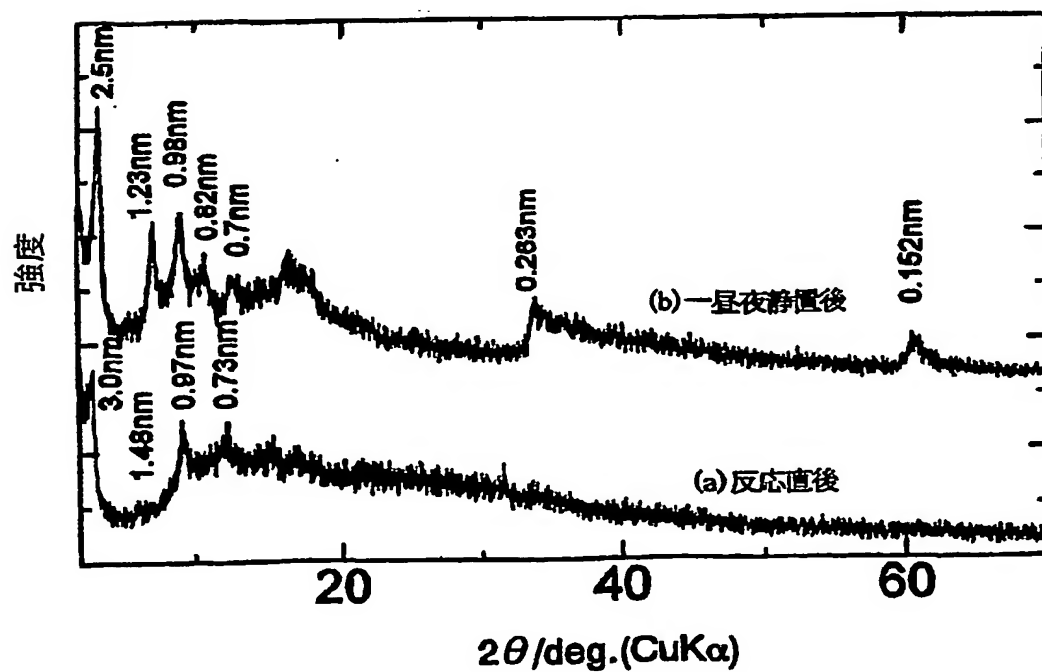
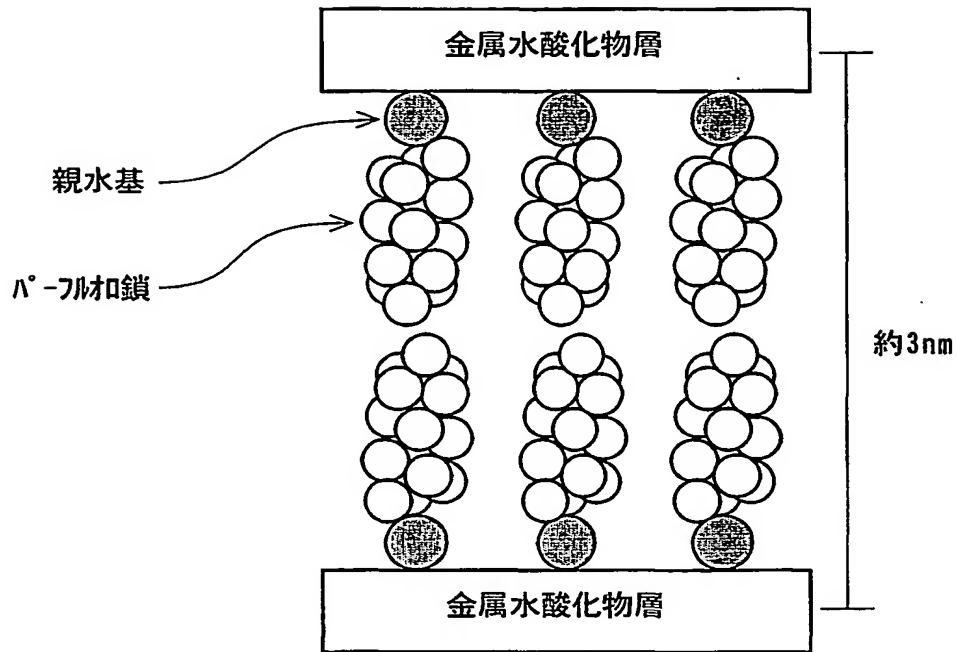


図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C51/47, 53/21, 303/44, 309/06, C02F1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C51/47, 53/21, 303/44, 309/06, C02F1/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4282162 A (Kuhls), 04 August, 1981 (04.08.81), column 1, lines 8 to 25 & EP 14431 A & JP 55-104651 A	1-11
Y	JP 10-279307 A (Co-Op Chem. Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0005] (Family: none)	1-11
Y	JP 6-48742 A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims (Family: none)	1-11
Y	WO 94/10973 A1 (Unilever NV), 26 May, 1994 (26.05.94), Claims & AU 9454207 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2001 (20.08.01)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C51/47, 53/21, 303/44, 309/06, C02F1/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C51/47, 53/21, 303/44, 309/06, C02F1/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4282162 A(Kuhls) 4. 8月. 1981(04. 08. 81) 第1欄第8-25行 &EP 14431 A &JP 55-104651 A	1-11
Y	JP 10-279307 A(コープケミカル株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) [0005] (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 6-48742 A(日東化学工業株式会社) 22. 2月. 1994(22. 02. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荷見 武志

4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 94/10973 A1 (UNILEVER NV) 26. 5月. 1994 (26. 05. 94) 特許請求の範囲 &AU 9454207 A	1-11